

Verfahren zur Beschichtung von metallischen Oberflächen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Beschichtung von metallischen Oberflächen durch Zinkphosphatieren und die Verwendung der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren beschichteten Substrate.

- 5 Die Beschichtung von metallischen Oberflächen mit Phosphatschichten kann in vielfältiger Weise erfolgen. Oft werden hierbei Zink-, Mangan- oder/und Nickel-Ionen haltige Phosphatierungslösungen eingesetzt. Ein Teil der in den Bädern bzw. Anlagen auf ihrer Oberfläche zu beschichtenden metallischen Substrate weist auch einen Anteil an Aluminium bzw. Aluminiumlegierungen auf, der gegebenenfalls zu Problemen führen kann. Die Phosphat-
- 10 schicht(en) soll(en) meistens zusammen mit mindestens einer nachfolgend aufgetragenen Lackschicht bzw. lackähnlichen Beschichtung einen guten Korrosionsschutz und eine gute Lackhaftung aufweisen. Die gleichzeitige Phosphatierung von Substraten mit unterschiedlicher metallischer Oberfläche hat an Bedeutung zugenommen. Insbesondere wächst der Anteil an A-
- 15 luminium-haltigen Oberflächen in solchen Systemen, so daß es leichter und öfter als früher zu Problemen bei der Phosphatierung in solchen Systemen kommt.

- Bei einem größeren Anteil von Aluminium-haltigen metallischen Oberflächen, die mit der Phosphatierungslösung in Kontakt kommen, wird ein höherer Anteil von Al aufgelöst. Hierbei kommt es in der Regel in der Gegenwart von Alkalimetallionen und Fluoridionen einerseits zur Ausfällung von Alkali- und Fluorid-haltigen Verbindungen wie Kryolith, wenn ein ausreichender Gehalt an Alkalimetall- bzw. Fluoridionen anwesend ist, und andererseits
- 20 kann sich ein erhöhter Gehalt an gelöstem Aluminium als Badgift erweisen, das die Ausbildung der Phosphatschicht ernsthaft behindert, so daß dann eine dünne, undefinierte, evtl. kaum kristalline Phosphatschicht mit schlechterer Korrosionsbeständigkeit und geringer Lackhaftung gebildet
- 25

wird. Mit Fluoridionen im Überschuß kann sich ein Al-F-Komplex bilden, der in der Lösung gelöst ist, der aber auch mit einwertigen Ionen wie z.B. Natrium oder/und Kalium zu einem Niederschlag führen kann. Der Niederschlag kann sich im Badbehälter als Schlamm sammeln und von dort entnommen werden, kann aber auch auf den Aluminium-haltigen metallischen Oberflächen störende Ausfällungen bewirken.

Bisher waren die Einflüsse, die zu einer schlechten Ausbildung der Phosphatschicht einerseits oder zur Ausfällung von Niederschlägen wie z.B. auf Basis von Kryolith führen und zu Fehlern in der nachfolgenden Lackierung führen, nur wenig bekannt. Es war unklar, unter welchen chemischen Bedingungen die Probleme auftreten, da sie nicht immer und nicht prognostizierbar auftraten. Und es war unbekannt, wie diesen Problemen entgegengesteuert werden kann. Es war bekannt, im Problemfall den Gehalt an freiem Fluorid stärker anzuheben, wobei dann aber teilweise auch ernsthafte Probleme mit Kryolith-haltigen Niederschlägen aufgetreten sind.

EP-A1-0 452 638 lehrt ein Verfahren zum Phosphatieren von Oberflächen aus Stahl, verzinktem Stahl zusammen mit Aluminium enthaltenden Oberflächenanteilen mit einer Phosphatierungslösung, die einen Gesamtgehalt an Natriumionen im Bereich von mindestens 2 g/L, einen Gehalt an Natrium- und Kaliumionen zusammen von 2 bis 15 g/L und einen Manganionengehalt von mindestens 1 g/L aufweist.

EP-A2-0 434 358 beschreibt ein Verfahren zum Phosphatieren von metallischen Oberflächen in Gegenwart von Aluminium, bei dem die Phosphatierungslösung neben Zink auch mindestens ein Komplexfluorid und ein sog. einfaches Fluorid enthält, bei dem das molare Verhältnis Komplexfluorid zu einfachem Fluorid im Bereich von 0,01 bis 0,5 liegt. Als einfaches Fluorid wird hierbei eine dissoziierte und undissoziierte Flußsäure bezeichnet. Bei diesem Verfahren wird mindestens ein separater Behandlungsbehälter bzw. ein separater Fällungsbehälter eingesetzt. Diese Publikation führt jedoch

keine konkreten Maßnahmen an bezüglich einwertiger Kationen, die die Vermeidung der Kryolith-Niederschläge außer durch Verwendung zusätzlicher separater Behälter ermöglichen. Der Wert der freien Säure FA soll bei 0,5 bis 2 Punkten liegen, wurde aber ohne KCl-Zusatz bestimmt und würde
5 in etwa 0,3 bis 1,5 Punkten FS-KCl entsprechen. Sehr ähnliches lehrt EP-A2-0 454 361.

DE-A1-100 26 850 schützt ein Phosphatierungsverfahren, bei dem die Ausfällung von störenden Kryolith-Niederschlägen im Bereich der zu beschichtenden metallischen Oberflächen durch eine Begrenzung des Aluminiumgehalts der Phosphatierungslösung und durch Verwendung eines zusätzlichen separaten Fällungsbehälters, durch den die Phosphatierungslösung zirkulieren muß, vermieden wird.
10

Es bestand daher die Aufgabe ein Phosphatierungsverfahren zur Beschichtung auch von Aluminium-haltigen Oberflächen vorzuschlagen, bei dem ein separater Fällungsbereich im Behälter der Phosphatierungslösung bzw. separate Behälter zum Füllen und somit zum Vermeiden von Niederschlägen auf den zu beschichtenden metallischen Oberflächen nicht erforderlich sind. Die Phosphatschicht sollte geschlossen, von einer guten, feinkörnigen Kristallinität, von ausreichend hoher Korrosionsbeständigkeit und von ausreichend guter Lackhaftung sein. Das Verfahren sollte möglichst einfach,
15
20 sicher und kostengerecht eingesetzt werden können.

Die Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Behandlung oder Vorbehandlung von Teilen, Profilen, Bändern, Blechen oder/und Drähten mit metallischen Oberflächen, bei denen mindestens 5 % dieser Oberflächen aus Aluminium oder/und mindestens einer Aluminiumlegierung bestehen und gegebenenfalls die weiteren metallischen Oberflächen insbesondere aus Eisenlegierungen, Zink oder/und Zinklegierungen bestehen können, mit einer Zink, Fluorid und Phosphat enthaltenden, sauren, wässrigen Lösung, wobei die in der Phosphatierungslösung gelösten Gehalte
25

- an Natrium praktisch Null oder im Konzentrationsbereich von 0,04 bis weniger als 2 g/L,
- an Kalium praktisch Null oder im Konzentrationsbereich von 0,025 bis 2,5 g/L,
- 5 - an Natrium und Kalium zusammen im Konzentrationsbereich von 0,025 bis 2,5 g/L als Natrium, wobei der Kalium-Gehalt auf Mol-Basis auf Natrium umgerechnet wird,
- an Zink im Konzentrationsbereich von 0,2 bis 4 g/L,
- an Phosphat im Konzentrationsbereich von 4 bis 65 g/L berechnet als
10 PO_4 ,
- an freiem Fluorid im Konzentrationsbereich von 0,03 bis 0,5 g/L,
- an gesamtem Fluorid im Konzentrationsbereich von 0,1 bis 5 g/L und
- gegebenenfalls an Nitrat von mindestens 0,2 g/L,
- wobei eine Zink-haltige Phosphatschicht auf den metallischen Oberflä-
15 chen mit einem Schichtgewicht im Bereich von 0,5 bis 10 g/m² abge-
schieden wird.

Der Begriff "praktisch Null" soll für die verschiedensten Gehalte andeuten, daß hierbei untergeordnete Verunreinigungen, herausgelöste bzw. einge-
20 schleppte Gehalte oder in einzelnen Fällen chemische Reaktionen geringe Gehalte bedingen können.

Der Begriff Vorbehandlung soll im Gegensatz zu dem Begriff Behandlung im Sinne dieser Anmeldung bedeuten, daß auf die Vorbehandlungsschicht
25 noch mindestens eine wesentliche Beschichtung wie z.B. mindestens eine Schicht eines Lackes oder/und eines lackähnlichen Materials aufgebracht wird.

Vorzugsweise bestehen mindestens 8 % dieser Oberflächen aus Aluminium
30 oder/und mindestens einer Aluminiumlegierung, besonders bevorzugt mindestens 12 %, mindestens 18 %, mindestens 24 %, mindestens 30 %, min-

destens 40 %, mindestens 50 %, mindestens 60 %, mindestens 75% oder mindestens 90 %.

Die gelösten Gehalte können bei den meisten Ionenarten vielfach gleichzeitig in nicht-komplexiertem und komplexiertem Zustand nebeneinander vorliegen.

Die in der Phosphatierungslösung gelösten Gehalte können vorzugsweise betragen:

- 10 - An Natrium im Konzentrationsbereich von 0,08 bis 1,8 g/L oder daß mindestens eine sehr geringe Menge zugesetzt wird,
- an Kalium im Konzentrationsbereich von 0,05 bis 2,2 g/L oder daß mindestens eine sehr geringe Menge zugesetzt wird,
- an Natrium und Kalium zusammen im Konzentrationsbereich von 0,05
- 15 bis 2,5 g/L als Natrium, wobei Kalium auf Mol-Basis auf Natrium umgerechnet wird,
- an Zink im Konzentrationsbereich von 0,25 bis 3,5 g/L,
- an Phosphat im Konzentrationsbereich von 5 bis 50 g/L berechnet als PO_4 ,
- 20 - an freiem Fluorid im Konzentrationsbereich von 0,085 bis 0,35 g/L oder/und
- an gesamtem Fluorid im Konzentrationsbereich von 0,2 bis 4 g/L.

Besonders bevorzugt beträgt der Gehalt an Natrium und Kalium zusammen, berechnet als Natrium, 0,08 bis 2,2 g/L, ganz besonders bevorzugt 0,2 bis 2 g/L, vor allem 0,3 bis 1,8 g/L, insbesondere bis 1,6 g/L. Der Gehalt an Zink beträgt besonders bevorzugt 0,3 bis 3 g/L, an Phosphat 6 bis 40 g/L, an freiem Fluorid mindestens 0,08 g/L bzw. bis zu 0,3 g/L oder/und an gesamtem Fluorid 0,3 bis 3 g/L, vor allem mindestens 0,4 g/L bzw. bis zu 2,5 g/L an

30 gesamtem Fluorid.

Es ist besonders vorteilhaft, wenn der Gehalt an Natrium, Kalium- und ggf. weiteren Alkalimetallionen, an Ammonium- und Nitrat-Ionen möglichst gering gehalten wird, insbesondere wenn nur eine Zugabe von jeweils bis zu 1 g/L bzw. praktisch Null verwendet wird, vorzugsweise von jeweils ggf. von bis zu
5 0,5 g/L oder von bis zu 0,2 g/L, wobei ein Zusatz an Nitrat vorteilhafterweise bei mindestens 0,4 g/L, aber bei nicht mehr als 6 g/L, besonders vorteilhaft nur bis zu 4 g/L, ganz besonders bevorzugt nur bis zu 3,5 oder 3 oder 2,5 oder 2 g/L gehalten wird.

10 Wenn der Gehalt an freiem Fluorid in der Phosphatierungslösung zu hoch ist, kommt es zu einer vermehrten Ausbildung von Kryolith oder/und verwandten Al-F-haltigen Verbindungen, die zu Lackfehlern der nachfolgenden Lackierung führen können. Vorzugsweise wird kein Bifluorid von Natrium oder/und Kalium zugesetzt.

15

Der Gehalt an gelöstem einschließlich komplexiertem Zink kann insbesondere bei 0,4 bis 2,5 g/L, besonders bevorzugt bei 0,5 bis 2,2 g/L liegen, wobei ein Gehalt bei der Applikation der Phosphatierungslösung im Tauchen bei 0,5 bis 2,5 g/L und insbesondere bei 0,7 bis 2,0 g/L bzw. bei Applikation im
20 Spritzen bei 0,3 bis 2 g/L und insbesondere bei 0,5 bis 1,5 g/L bevorzugt ist.

Der Gehalt an Phosphat kann insbesondere 6 bis 40 g/L PO_4 betragen, vor allem mindestens 8 g/L bzw. bis zu 36 g/L.

25 Die mit der Phosphatierungslösung entsprechend dem Anspruch 1 aufgebraachte Phosphatschicht kann entweder direkt auf eine metallische Oberfläche, auf eine aktivierte metallische Oberfläche wie z.B. durch eine Aktivierung auf Basis von Titanphosphat oder auf mindestens eine zuvor aufgebraachte Vorbeschichtung wie z.B. auf eine erste Phosphatschicht, die nicht
30 oder nicht allein der Aktivierung dient, oder/und auf mindestens eine an-

dersartig chemisch zusammengesetzte Schicht wie z.B. auf eine Komplexfluorid-, Silan- oder/und Polymer-haltige Schicht aufgebracht werden.

5 Zur Beurteilung, ob störende Fällungsprodukte auf einer beschichteten Al-haltigen metallischen Oberfläche ausgeschieden wurden, wird eine Probe der Oberfläche einer Al-haltigen Oberfläche ggf. nach ihrer Zerkleinerung auf ein entsprechend geeignetes Probenformat in ein Rasterelektronenmikroskop gebracht und dort mittels energiedispersiver oder wellenlängen-

10 dispersiver Analyse auf die Anwesenheit von Natrium oder Kalium, die üblicherweise nicht in die Kristallgitter der Zinkphosphate eingebaut werden, stellvertretend für die übrigen Alkali- bzw. Erdalkalimetalle bzw. Ammonium, die parallel hierzu mit dem Natrium und Kalium ausgefällt werden könnten, geprüft. Wenn Bereiche unter dem Rasterelektronenmikroskop insbesondere an kristallinen Fällungsprodukten mit würfelähnlichen Kristallen mittels

15 EDX Natrium oder/und Kalium nachzuweisen gestatten, wird von einer Ausfällung einer Natrium oder/und Kalium enthaltenden Substanz wie z.B. Kryolith ausgegangen.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren können die Gehalte an gelöstem

20 Aluminium in der Phosphatierungslösung vorzugsweise im Konzentrationsbereich von 0,002 bis 1 g/L, insbesondere von mindestens 0,005 g/L, besonders bevorzugt bei 0,008 bis 0,7 g/L, vor allem bei 0,01 bis 0,4 g/L liegen. Ein höherer Aluminiumgehalt als 0,1 g/L ist hierbei für das erfindungsgemäße Verfahren nicht schädlich.

25 Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann der Gesamtgehalt an Siliciumkomplexfluorid und Borkomplexfluorid zusammen in der Phosphatierungslösung vorzugsweise 0,01 bis 8 g/L betragen - gegebenenfalls auf Mol-Basis umgerechnet zu SiF_6 , wobei nicht beide Gruppen an Fluoridkomplexen

30 gleichzeitig auftreten müssen. Die Summe der Gehalte an komplex gebundenem Fluorid an Siliciumkomplexfluorid und an Borkomplexfluorid beträgt

vorzugsweise 0,01 bis 8 g/L, besonders bevorzugt 0,02 bis 5,3 g/L, ganz besonders bevorzugt 0,02 bis 4 g/L, insbesondere weniger als 3 oder 2 g/L oder sogar nicht mehr als 1,8 g/L. Besonders bevorzugt ist es, wenn der Gehalt an Siliciumkomplexfluorid nicht mehr als 1,8 g/L beträgt.

5

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren können die Gehalte an komplex gebundenem Fluorid in der Phosphatierungslösung vorzugsweise 0,01 bis 8 g/L betragen, berechnet als SiF_6 , wobei auf Mol-Basis umgerechnet wird.

10 Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren können die in der Phosphatierungslösung gelösten Gehalte

an Natrium 0,05 bis 2 g/L,

an Kalium praktisch Null oder 0,030 bis 1,5 g/L,

an Siliciumkomplexfluorid 0,01 bis 4 g/L oder/und

15 an Borkomplexfluorid 0,01 bis 4 g/L vorzugsweise betragen,

letztere berechnet als SiF_6 bzw. BF_4 .

Die Gehalten an Siliciumkomplexfluorid betragen vorzugsweise 0,01 bis 2,5 g/L oder/und an Borkomplexfluorid vorzugsweise 0,01 bis 2,8 g/L. Hierbei können insbesondere Gehalte vorliegen an Natrium im Bereich von 0,05 bis

20 2 g/L, an Kalium von praktisch Null oder im Bereich von 0,05 bis 1 g/L, an Siliciumkomplexfluorid im Bereich von 0,03 bis 3,2 g/L oder/und an Borkomplexfluorid im Bereich von 0,03 bis 3,5 g/L, letztere berechnet als SiF_6 bzw. BF_4 . Hierbei können vor allem Gehalte vorliegen an Natrium im Bereich

25 bis 1 g/L, an Siliciumkomplexfluorid im Bereich von 0,03 bis 2,5 g/L oder/und an Borkomplexfluorid im Bereich von 0,03 bis 2,8 g/L. Diese Variante weist besonders bevorzugt mehr Natrium als Kalium auf.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren können die in der Phosphatierungslösung gelösten Gehalte alternativ

30

an Natrium praktisch Null oder 0,060 bis 1,8 g/L,

an Kalium 0,035 bis 1,4 g/L,

an Natrium und Kalium im Konzentrationsbereich von 0,05 bis 2 g/L
als Natrium, wobei Kalium auf Mol-Basis auf Natrium umgerechnet wird,

5 an Siliciumkomplexfluorid 0,02 bis 1 g/L oder/und

an Borkomplexfluorid 0,02 bis 3 g/L vorzugsweise betragen,

letztere berechnet als SiF_6 bzw. BF_4 .

Hierbei können die in der Phosphatierungslösung gelösten Gehalte an Natrium 0,05 bis 1,9 g/L, an Kalium 0,05 bis 4 g/L, an Siliciumkomplexfluorid
10 0,03 bis 0,8 g/L oder/und an Borkomplexfluorid 0,03 bis 2,5 g/L bzw. 0,03 bis 1,8 g/L betragen, letztere berechnet als SiF_6 bzw. BF_4 . Diese Variante weist besonders bevorzugt mehr Kalium als Natrium auf. Besonders bevorzugt ist es, daß der Gehalt der Phosphatierungslösung an Natrium und Kalium zusammen im Konzentrationsbereich bis 1,8 g/L liegt, ganz besonders bevorzugt bis 1,5 g/L, insbesondere bis 1,1 g/L, angegeben als Natrium, wobei
15 Kalium auf Mol-Basis auf Natrium umgerechnet wird.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren können die gelösten Gehalte in der Phosphatierungslösung

20 an Nickel praktisch Null oder 0,001 bis 3 g/L oder/und

an Mangan praktisch Null oder 0,002 bis 5 g/L vorzugsweise betragen,
insbesondere an Nickel 0,02 bis 2 g/L, besonders bevorzugt 0,1 bis 1,5 g/L

bzw. insbesondere an Mangan 0,05 bis 4 g/L, besonders bevorzugt 0,1 bis 3
25 g/L. Der Mangangehalt liegt ganz besonders bevorzugt unter 1 g/L, da hiermit Chemikalien eingespart werden können.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren können die gelösten Gehalte in der Phosphatierungslösung

30 an gelösten Eisen²⁺-Ionen praktisch Null oder 0,005 bis 3 g/L o-

der/und an komplexierten Eisen³⁺-Ionen praktisch Null oder 0,005 bis 1 g/L vorzugsweise betragen,
insbesondere an gelösten Eisen²⁺-Ionen 0,02 bis 2 g/L, besonders bevorzugt 0,1 bis 1,5 g/L bzw. insbesondere an komplexierten Eisen³⁺-Ionen 0,002 bis
5 0,5 g/L, besonders bevorzugt 0,005 bis 0,1 g/L. Solche Gehalte treten insbesondere bei Prozessen auf, die auf der Eisenseite laufen, d.h., daß die Phosphatierungslösung ggf. auch mit dem/den vorhandenen Beschleuniger(n) eine solche Zusammensetzung aufweist, daß sie gelöstes Fe²⁺ in etwas erhöhtem Gehalt in der Lösung zu halten vermag. Die komplexierten
10 Eisen³⁺-Ionen liegen ganz besonders bevorzugt vorwiegend oder ausschließlich als Fluoridkomplex(e) vor.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren können die gelösten Gehalte in der Phosphatierungslösung

15 an Silber praktisch Null oder 0,001 bis 0,080 g/L oder/und
an Kupfer praktisch Null oder 0,001 bis 0,050 g/L vorzugsweise betragen,
insbesondere an Silber 0,002 bis 0,030 g/L, besonders bevorzugt bis 0,015 g/L bzw. insbesondere an Kupfer 0,002 bis 0,015 g/L, besonders bevorzugt
20 bis 0,010 g/L.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren können die gelösten Gehalte in der Phosphatierungslösung

an Titan praktisch Null oder 0,001 bis 0,200 g/L oder/und
25 an Zirkonium praktisch Null oder 0,001 bis 0,200 g/L vorzugsweise betragen,
insbesondere an Titan im Bereich von 0,002 bis 0,150 g/L, besonders bevorzugt im Bereich bis 0,100 g/L bzw. insbesondere an Zirkonium im Bereich von 0,002 bis 0,150 g/L, besonders bevorzugt im Bereich bis 0,100 g/L. Vor
30 allem ist es bevorzugt, weder eine Titan-, noch eine Zirkoniumverbindung der Phosphatierungslösung zuzusetzen. Darüber hinaus kann es vorteilhaft

sein, Titan-haltige Legierungen als metallische Oberflächen, die phosphatiert werden sollen, zu vermeiden.

Bei dem erfindungsgemäßen Beschichtungsverfahren kann die Phosphatierungs-
5 rungslösung folgende Gehalte aufweisen:

- Zink im Bereich von 0,4 bis 2,5 g/L,
- Mangan im Bereich von 0,3 bis 2,0 g/L,
- Gewichtsverhältnis Zink : Mangan im Bereich von 0,7 : 1 bis 1,8 : 1,
- Phosphat berechnet als PO_4 im Bereich von 7 bis 35 g/L,
- 10 Gewichtsverhältnis Zink : Phosphat im Bereich von 0,01 bis 0,2,
- Gehalt an freiem Fluorid 0,05 bis 0,6 g/L oder/und
- Gehalt an Komplexfluorid im Bereich von 0,1 bis 4,5 g/L, als SiF_6 .

Bei dem erfindungsgemäßen Beschichtungsverfahren kann die Phosphatierungs-
15 rungslösung folgende Gehalte aufweisen:

- Zink im Bereich von 0,5 bis 1,9 g/L,
- Mangan im Bereich von 0,4 bis 0,95 g/L,
- Gewichtsverhältnis Zink : Mangan im Bereich von 0,8 : 1 bis 1,6 : 1,
- Phosphat berechnet als PO_4 im Bereich von 8 bis 30 g/L,
- 20 Gewichtsverhältnis Zink : Phosphat im Bereich von 0,012 bis 0,16,
- Gehalt an freiem Fluorid 0,06 bis 0,4 g/L oder/und
- Gehalt an Komplexfluorid im Bereich von 0,2 bis 4 g/L, als SiF_6 .

Besonders bevorzugt ist jedoch, daß der Zink-Gehalt der Phosphatierungs-
25 lösung größer ist als ihr Mangan-Gehalt.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren können die gelösten Gehalte in der Phosphatierungs-
lösung

- an Ammonium praktisch Null oder 0,01 bis 50 g/L oder/und
- 30 an Nitrat praktisch Null oder 0,01 bis 30 g/L vorzugsweise betragen,
- insbesondere an Ammonium 0,012 bis 20 g/L, besonders bevorzugt 0,015

bis 5 g/L bzw. insbesondere an Nitrat 0,05 bis 20 g/L, besonders bevorzugt 0,1 bis 12 g/L. Ammoniumionen können eine Alternative zu anderen einwertigen Kationen sein, wobei aber geringe oder mittlere Gehalte an Ammoniumionen üblicherweise nicht oder kaum zu Fällungen führen. Ammonium
5 kann beispielsweise als Bifluorid zugesetzt werden. Gleichzeitig kann der pH-Wert mit der Zugabe von Ammoniak beeinflusst werden, ohne den Natrium- und Kaliumgehalt anzuheben.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren können die gelösten Gehalte in der
10 Phosphatierungslösung

an Sulfat praktisch Null oder 0,005 bis 5 g/L oder/und

an Chlorid praktisch Null oder 0,020 bis 0,5 g/L vorzugsweise betragen,

insbesondere an Sulfat 0,01 bis 4 g/L, besonders bevorzugt 0,02 bis 3 g/L
15 bzw. insbesondere an Chlorid 0,050 bis 0,3 g/L, besonders bevorzugt mindestens 0,075 g/L bzw. bis 0,15 g/L.

Es ist üblicherweise vorteilhaft, der Phosphatierungslösung mindestens einen Beschleuniger zuzusetzen. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren
20 kann die Phosphatierungslösung mindestens einen Beschleuniger enthalten ausgewählt aus der Gruppe von Verbindungen bzw. Ionen auf Basis von

mindestens einer Stickstoff-haltigen Verbindung im Konzentrationsbereich von 0,01 bis 8 g/L,

Chlorat im Konzentrationsbereich von 0,01 bis 6 g/L,

25 Hydroxylamin im Konzentrationsbereich von 0,01 bis 3 g/L und

Peroxid einschließlich wasserlöslichem organischen Peroxid im Konzentrationsbereich von 0,001 bis 0,200 g/L, berechnet als H_2O_2 .

Besonders bevorzugt enthält die Phosphatierungslösung mindestens einen
30 gewissen Nitratgehalt als Beschleuniger, wobei jedoch ein Zusatz von mindestens einem weiteren Beschleuniger vorteilhaft ist. Unter den Stickstoff-

haltigen Verbindungen beträgt der Gehalt jeweils gegebenenfalls vorzugsweise bei m-Nitrobenzolsulfonat 0,01 bis 2 g/L, bei Nitrit 0,001 bis 0,400 g/L bzw. bei Nitroguanidin 0,01 bis 3,5 g/L. Der Gehalt auf Basis von Chlorat ist vorzugsweise praktisch Null oder im Bereich von 0,05 bis 4 g/L bzw. besonders bevorzugt im Bereich von 0,1 bis 3 g/L oder von 0,15 bis 1,8 g/L. Der Gehalt auf Basis von Hydroxylamin ist vorzugsweise praktisch Null oder im Bereich von 0,05 bis 2 g/L bzw. besonders bevorzugt im Bereich von 0,2 bis 1,5 g/L. Der Gehalt auf Basis von m-Nitrobenzolsulfonat ist vorzugsweise praktisch Null oder im Bereich von 0,05 bis 1,5 g/L bzw. besonders bevorzugt im Bereich von 0,15 bis 1 g/L. Der Gehalt auf Basis von Nitrit ist vorzugsweise praktisch Null oder im Bereich von 0,005 bis 0,350 g/L bzw. besonders bevorzugt im Bereich von 0,010 bis 0,300 g/L. Der Gehalt auf Basis von Nitroguanidin ist vorzugsweise praktisch Null oder im Bereich von 0,1 bis 3 g/L bzw. besonders bevorzugt im Bereich von 0,3 bis 2,5 g/L. Der Gehalt auf Basis von Peroxid einschließlich wasserlöslichem organischen Peroxid ist vorzugsweise praktisch Null oder im Bereich von 0,003 bis 0,150 g/L bzw. besonders bevorzugt im Bereich von 0,005 bis 0,100 g/L. Vorzugsweise liegt der Gesamtgehalt aller Beschleuniger bei weniger als 5 g/L, besonders bevorzugt bei weniger als 4 g/L, insbesondere bei weniger als 3,5 g/L, weniger als 3 g/L oder weniger als 2,5 g/L.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann der Gesamtgehalt aller Kationen in der Phosphatierungslösung vorzugsweise im Konzentrationsbereich von 0,35 bis 80 g/L berechnet auf Mol-Basis als Zn liegen und kann der Gesamtgehalt aller Anionen ohne Beschleuniger, aber einschließlich Nitrat im Konzentrationsbereich von 4 bis 120 g/L, berechnet auf Mol-Basis als PO_4 vorzugsweise betragen. Alternativ oder zusätzlich kann auch mindestens ein anderer als die vorgenannten Beschleuniger, insbesondere auf der Basis einer Nitroverbindung wie z.B. auf Basis von Nitrobenzoat oder/und Nitrophenol, eingesetzt werden. Vorzugsweise enthält die Phosphatierungslösung keinen Beschleuniger auf Basis von Hydroxylamin.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann der Gehalt an Magnesium in der Phosphatierungslösung vorzugsweise nicht mehr als 1 g/L betragen, besonders bevorzugt weniger als 0,5 g/L, ganz besonders bevorzugt nicht
5 mehr als 0,15 g/L.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren ist es bevorzugt, daß auf den derart phosphatierten Oberflächen von Aluminium oder/und mindestens einer Aluminiumlegierung kein oder nahezu kein Fällungsprodukt auf Basis von Aluminiumfluorokomplexen von Ammonium, Alkali- oder/und Erdalkalimetall auf
10 der metallischen Oberfläche, unter der Phosphatschicht oder/und zwischen den Zinkphosphatkristallen in der Phosphatschicht abgeschieden wird - zumindest sollten ihre Mengen so begrenzt sein, daß die Niederschläge nicht zu Lackfehlern bei der nachfolgenden Lackierung Anlaß geben.

15

Vorzugsweise wird bei dem erfindungsgemäßen Verfahren mit Lösungen gearbeitet, die im wesentlichen frei sind von Ionen bzw. Verbindungen oder/und deren Derivaten auf Basis von Barium, Blei, Cadmium, Chrom, Hafnium, Kobalt, Lithium, Molybdän, Niob, Tantal, Vanadium, Wolfram, Edelmetallen wie z.B. Silber, Brom, Jod, Phosphonsäuren, höherwertigen Alkoholen ab 8 C-Atomen, Carboxylsäuren oder/und anderen organischen Säuren wie Gluconsäure, Silanen, Siloxanen oder/und organischen Polymeren, Copolymeren und Homopolymeren wie z.B. Harzen sowie gegebenenfalls
20 auch im wesentlichen frei sind von kolloidalen und sonstigen Partikeln. Im wesentlichen bedeutet hierbei insbesondere ohne absichtlichen Zusatz derartiger Ionen bzw. Verbindungen, so daß Verunreinigungen, Beizreaktionen und Verschleppungen am ehesten zu derartigen Gehalten in geringer Menge führen können. Vorzugsweise wird auch - in vielen Fällen - kein Kupfer zugesetzt. Vorzugsweise wird bei dem erfindungsgemäßen Verfahren
25 stromlos gearbeitet; es ist jedoch grundsätzlich möglich, die Phosphatie-

30

rungslösung elektrolytisch einzusetzen, wobei gegebenenfalls der Gehalt an Beschleunigern verringert oder sogar vermieden werden kann.

- 5 Zur Bestimmung der Freien Säure werden 10 ml der Phosphatierungslösung ohne Verdünnung zwecks Dissoziationsverschiebung des Komplexfluorids bis zur Sättigung mit KCl versetzt und unter Verwendung von Dimethylgelb als Indikator mit 0,1 M NaOH bis zum Umschlag von rot nach gelb titriert. Die verbrauchte Menge an 0,1 M NaOH in ml ergibt den Wert der Freien Säure (FS-KCl) in Punkten.
- 10 Zur Bestimmung des Gesamtgehalts an Phosphationen werden 10 ml der Phosphatierungslösung mit 200 ml vollentsalztem Wasser verdünnt und unter Verwendung von Bromkresolgrün als Indikator mit 0,1 M NaOH bis zum Umschlag von Gelb nach Türkis titriert. Im Anschluß an diese Titration wird nach Zugabe von 20 ml 30 %iger neutraler Kaliumoxalatlösung gegen Phenolphthalein als Indikator bis zum Umschlag von Blau nach Violett mit 0,1 M
- 15 NaOH titriert. Der Verbrauch an 0,1 M NaOH in ml zwischen dem Umschlag mit Bromkresolgrün und dem Umschlag mit Phenolphthalein entspricht der Gesamtsäure nach Fischer (GSF) in Punkten. Wenn dieser Wert mit 0,71 multipliziert wird, ergibt sich der Gesamtgehalt an Phosphationen in P_2O_5
- 20 bzw. multipliziert mit 0,969 für PO_4 (Siehe W. Rausch: "Die Phosphatierung von Metallen". Eugen G. Leuze-Verlag 1988, pp. 300 ff).

Der sogenannte S-Wert ergibt sich durch Division des Wertes der Freien Säure KCl durch den Wert der Gesamtsäure nach Fischer.

- 25 Die Gesamtsäure verdünnt ($GS_{\text{verdünnt}}$) ist die Summe aus den enthaltenen zweiwertigen Kationen sowie freien und gebundenen Phosphorsäuren (letzte sind Phosphate). Sie wird durch den Verbrauch an 0,1 molarer Natronlauge unter Verwendung des Indikators Phenolphthalein an 10 ml Phosphatierungslösung verdünnt mit 200 ml vollentsalztem Wasser bestimmt. Dieser Verbrauch an 0,1 M NaOH in ml entspricht der Punktzahl der Gesamtsäure.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann der Gehalt an freier Säure KCl vorzugsweise im Bereich von 0,3 bis 6 Punkten, der Gehalt an Gesamtsäure verdünnt vorzugsweise im Bereich von 8 bis 70 Punkten oder/und der Gehalt an Gesamtsäure Fischer vorzugsweise im Bereich von 4 bis 50 Punkten liegen. Vorzugsweise liegt der Bereich der freien Säure KCl bei 0,4 bis 5,5 Punkten, insbesondere bei 0,6 bis 5 Punkten. Vorzugsweise liegt der Bereich der Gesamtsäure verdünnt bei 12 bis 50 Punkten, insbesondere bei 18 bis 44 Punkten. Vorzugsweise liegt der Bereich der Gesamtsäure Fischer bei 7 bis 42 Punkten, insbesondere bei 10 bis 30 Punkten. Der S-Wert als Verhältnis der Zahl der Punkte der freien Säure KCl zu denen der Gesamtsäure Fischer liegt vorzugsweise im Bereich von 0,01 bis 0,40 Punkten, insbesondere im Bereich von 0,03 bis 0,35 Punkten, vor allem im Bereich von 0,05 bis 0,30 Punkten.

Bei dem erfindungsgemäßen Beschichtungsverfahren kann der pH-Wert der Phosphatierungslösung im Bereich von 1 bis 4 liegen, vorzugsweise im Bereich von 2,2 bis 3,6, besonders bevorzugt im Bereich von 2,8 bis 3,3.

Bei dem erfindungsgemäßen Beschichtungsverfahren können mit der Phosphatierungslösung Substrate mit einer vorwiegend Aluminium, Eisen, Kupfer, Zinn oder Zink enthaltenden metallischen Oberfläche beschichtet werden, wobei immer ein Mindestgehalt an Aluminium oder/und an mindestens einer Aluminiumlegierung auftritt, insbesondere Oberflächen von mindestens einem der Werkstoffe auf Basis Aluminium, Eisen, Kupfer, Stahl, Zink oder/und Legierungen mit einem Gehalt an Aluminium, Eisen, Kupfer, Magnesium, Zinn bzw. Zink. Bei der erfindungsgemäßen Beschichtung von Bändern handelt es sich hierbei meistens um Bänder aus Aluminium oder/und an mindestens einer Aluminiumlegierung.

Bei dem erfindungsgemäßen Beschichtungsverfahren kann die Phosphatierungslösung auf die Oberfläche der Substrate gebracht werden durch Flu-

ten, Lanzenapplikation, Rollcoating, Spritzen, Sprühen, Streichen, Tauchen, Vernebeln, Walzen, wobei einzelne Prozeßschritte miteinander kombiniert sein können - insbesondere das Spritzen, Sprühen und Tauchen, wobei insbesondere das Sprühen und Abquetschen bzw. das Spritzen und Abquetschen am Band genutzt werden kann.

Ein langsam fahrendes Band mit einer Aluminium enthaltenden Oberfläche kann erfindungsgemäß beschichtet werden, z.B. auch im no-rinse-Verfahren. Bevorzugt wird die Phosphatierungslösung am Band durch Rollcoating, Sprühen, Spritzen, Tauchen oder/und Abquetschen aufgebracht.

10

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann die Phosphatbeschichtung vorzugsweise bei einer Temperatur im Bereich von 20 bis 70 °C aufgebracht werden, insbesondere im Bereich von 32 bis 65 °C, besonders bevorzugt im Bereich von 40 bis 60 °C.

15

Bei dem erfindungsgemäßen Beschichtungsverfahren können die metallischen Substrate in einer Zeit bis zu 20 Minuten beschichtet werden, wobei Band vorzugsweise in einer Zeit von 0,1 bis 120 Sekunden und besonders bevorzugt in einer Zeit von 0,3 bis 60 Sekunden beschichtet wird und wobei

20

Teile vorzugsweise in einer Zeit von 1 bis 12 Minuten und besonders bevorzugt in einer Zeit von 2 bis 8 Minuten beschichtet werden.

25

Vorzugsweise liegt das Schichtgewicht der erfindungsgemäßen Beschichtung im Bereich von 0,9 bis 9 g/m², besonders bevorzugt bei mindestens 1,2 g/m² oder bei mindestens 1,6 g/m² bzw. bei höchstens 8 g/m², bei höchstens 7,2 g/m², bei höchstens 6 g/m² oder bei höchstens 5 g/m². Es ist bevorzugt, daß auf sog. "schichtbildende" Weise phosphatiert wird (siehe Werner Rausch: Die Phosphatierung von Metallen, Saulgau 1988), weil dann eine geschlossene, mit bloßem Auge gut sichtbare Phosphatschicht gebildet wird.

Es war überraschend, daß es gelang, ein einfaches, sicheres, kostengünstiges Phosphatierv Verfahren zu entwickeln, das einerseits geschlossene gute Phosphatschichten ausreichend hoher Qualität, auch in Bezug auf Korrosionsbeständigkeit und Lackhaftung, auszubilden gestattete, bei dem auch
5 gleichzeitig die bisher immer wieder auftretenden Probleme mit Al-F-haltigen Niederschlägen auf Aluminium-haltigen Oberflächen vermieden werden konnten. Dieses Verfahren bewährte sich auch bei erhöhten Anteilen an Aluminium-haltigen Oberflächen im Mix der zu phosphatierenden metallischen Oberflächen.

10

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren beschichteten Substrate können verwendet werden bei der Band- bzw. bei der Teileherstellung, für die Herstellung von Komponenten oder Karosserieteilen bzw. vormontierten Elementen in der Automobil- oder Luftfahrtindustrie, in der Bauindustrie, in der
15 Möbelindustrie, für die Herstellung von Geräten und Anlagen, insbesondere Haushaltsgeräten, Meßgeräten, Kontrolleinrichtungen, Prüfeinrichtungen, Konstruktionselementen, Verkleidungen sowie von Kleinteilen; als Draht, Drahtwicklung, Drahtgeflecht, Blech, Verkleidung, Abschirmung, Karosserie oder Teil einer Karosserie, als Teil eines Fahrzeugs, Anhängers, Wohnmobils oder Flugkörpers, als elektronische oder mikroelektronische Komponente, als Abdeckung, Gehäuse, Lampe, Leuchte, Ampelelement, Möbelstück oder Möbelement, Element eines Haushaltsgeräts, Gestell, Profil, Formteil komplizierter Geometrie, Leitplanken-, Heizkörper- oder Zaunelement, Stoßstange, Teil aus oder mit mindestens einem Rohr oder/und einem
20 Profil, Fenster-, Tür- oder Fahrradrahmen oder als Kleinteil wie z.B. eine Schraube, Mutter, Flansch, Feder oder ein Brillengestell.

25

Beispiele und Vergleichsbeispiele:

Der Gegenstand der Erfindung wird anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert:

Den Beispielen liegen die im folgenden aufgeführten Substrate bzw. Verfahrensschritte zugrunde:

- Die Prüfbleche bestanden aus einem Mix von Blechen jeweils im Verhältnis 1 : 1 : 1 a) aus einer mit Schleifpapier 240 geschliffenen Aluminiumlegierung AA6016 mit einer Dicke von ca. 1,15 mm, b) aus einem kaltgewalzten durchlaufgeglühten Blech aus unlegiertem Stahl DC04B mit einer Dicke von ca. 0,8 mm und c) aus beidseitig elektrolytisch verzinktem Feinblech, Automobilqualität, Güte DC05, ZE75/75, Stahl, jeweils mit einer Dicke von ca. 0,85 mm. Die Oberfläche jedes einzelnen Bleches, von denen insgesamt mindestens 3 je Versuch eingesetzt wurden, betrug 400 cm² (über beide Flächen gemessen).
- a) Die Substratoberflächen wurden in einer 2 %-igen wässrigen Lösung eines mildalkalischen Reinigers über 5 Minuten bei 58 bis 60 °C gereinigt und hierbei gründlich entfettet.
- b) Es folgte eine Spülung mit Leitungswasser über 0,5 Minuten bei Raumtemperatur.
- c) Dann wurden die Oberflächen durch Tauchen in einem titanphosphathaltigen Aktivierungsmittel über 0,5 Minuten bei Raumtemperatur aktiviert.
- d) Danach wurden die Oberflächen über 3 Minuten bei 55 °C durch Tauchen in die Phosphatierungslösung phosphatiert. Bei einem Teil der Ausführungsbeispiele wurde eine Technikumsanlage mit 220 l Badvolumen, bei den übrigen Ausführungsbeispielen ein Topf mit 10 l Badvolumen verwendet. Es wurde jeweils schnell gerührt und geheizt.
- e) Anschließend wurde zuerst mit Leitungswasser gespült, dann mit einer Zirkonfluorid enthaltenden wässrigen Lösung nachgespült und schließlich mit vollentsalztem Wasser gespült.

- f) Dann wurden die beschichteten Substrate im Trockenofen bei 80 °C über 10 Minuten getrocknet. Ein Teil der Prüfbleche wurde hiernach entnommen und auf Alkali- und Fluorid-haltige Niederschläge geprüft. In diesem Zustand wurde auch das Schichtgewicht ermittelt.
- 5 g) Schließlich wurden die trockenen Prüfbleche mit einem kathodischen Tauchlack versehen und mit den weiteren Schichten eines in der Automobilindustrie für Karossen üblichen Lackaufbaus beschichtet.

Die Zusammensetzung der jeweiligen Phosphatierungslösung wird in Tabelle 1 aufgeführt.

- 10 Tabelle 1: Zusammensetzung der Phosphatierungslösungen in g/L bzw. mit Angaben zur Freien Säure (FS-KCl), Gesamtsäure verdünnt ($GS_{\text{verdünnt}}$) und Gesamtsäure Fischer (GSF) in Punkten, zum S-Wert (Verhältnis FS-KCl : GSF), zu Kryolith-Niederschlägen auf den Blechen bzw. zum Schichtgewicht

Beispiel Gehalte in g/L	B 1	B 2	B 3	VB 4	B 5	B 6	VB 7	VB 8	B 9	B 10	VB 11	VB 12	B 13	B 14	VB 15
Zn	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Ni	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
Mn	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
Na	0,1	1	1,8	5	0,1	1	2,5	5	0,1	1	3	5	-	-	-
K	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1	2,2	5
NH ₄	2	1,3	0,45	-	2,2	1,6	-	0,2	2,4	1,5	0,3	0,3	1,5	0,8	-
PO ₄	17,4	17,4	17,4	17,4	17,4	17,4	17,4	17,4	17,4	17,4	17,4	17,4	17,4	17,4	17,4
NO ₃	1	1	2,5	7,8	1	1	2,1	7,5	1	1	2	7,4	1	1	1,8
SiF ₆	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	-	-	-
BF ₄	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,5	0,5	0,5
F frei	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2	0,25	0,25	0,25	0,25	0,2	0,2	0,2
F gesamt	1,5	1,5	1,5	1,5	1,8	1,8	1,8	1,8	2,0	2,0	2,0	2,0	0,5	0,5	0,5
Ti oder Zr	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
FS-KCl	1,8	1,8	2	2,4	1,6	1,7	2,8	2,3	1,7	2,6	1,8	2,3	2,4	2,5	1,7
GS _{verflücht}	28,5	28,5	28,8	29,2	28,3	28,4	29,6	29,1	28,4	29,4	28,6	29	25,2	25,3	24,4
GSF	18,3	18,3	18,3	18,3	18,3	18,3	18,3	18,3	18,3	18,3	18,3	18,3	18,3	18,3	18,3
S-Wert	0,1	0,1	0,11	0,13	0,09	0,09	0,15	0,13	0,09	0,14	0,1	0,13	0,13	0,14	0,09
Kryolith auf Blech	nein	nein	nein	ja	nein	nein	ja	ja	nein	nein	ja	ja	nein	nein	ja
Schichtgew. g/m ²	2,8	2,6	2,0	3,2	2,8	2,7	3,0	2,9	2,9	3,2	2,9	2,8	3,0	2,5	3,2

Beispiel Gehalte in g/L	B 16	VB 17	B 18	VB 19	B 20	VB 21	B 22	VB 23	B 24	VB 25	B 26	VB 27	B 28	VB 29	VB 30
Zn	2,0	1,0	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	2,0	2,0	0,7
Ni	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
Mn	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
Na	1,8	3	1	3	1	3	1	3	0,5	3	0,5	0,5	1,9	3,5	3
K	-	-	-	-	-	-	-	-	0,5	0,5	0,5	4,0	-	-	-
NH ₄	0,6	0,4	1,4	-	1,5	0,2	2	7,2	1,6	0,2	1,3	0,2	2,3	-	3,1
PO ₄	17,4	17,4	17,4	17,4	17,4	17,4	17,4	17,4	17,4	17,4	17,4	17,4	26,8	10,7	26,8
NO ₃	3,0	1	1	1	1	2,1	1	26,1	1	2,9	1	2,7	1,0	6,9	4
SiF ₆	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	-	-	1,5	1,5	1,5
BF ₄	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,2	0,2	-	-	-
F frei	0,25	0,25	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,25	0,25	0,25
F gesamt	1,9	1,9	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	0,7	0,7	1,9	1,9	1,9
Ti oder Zr	-	-	Zr 0,005	Zr 0,005	Ti 0,005	Ti 0,005	-	-	-	-	-	-	-	-	-
FS-KCl	2,0	1,7	2,5	1,5	2,0	2,3	0,8	2,1	2,3	2,3	2,2	2,1	1,9	0,9	2,4
GS _{verdünn}	29,4	27,8	29,3	28,3	28,8	29,1	27,6	28,9	29,1	29,1	24,8	24,7	39,2	21,1	38,1
GSF	18,3	18,3	18,3	18,3	18,3	18,3	18,3	18,3	18,3	18,3	18,3	18,3	28,2	11,2	28,2
S-Wert	0,11	0,09	0,14	0,08	0,11	0,13	0,05	0,11	0,13	0,13	0,12	0,11	0,07	0,08	0,09
Kryolith auf Blech	nein	ja	nein	ja	nein	ja	nein	ja	nein	ja	nein	ja	nein	ja	ja
Schichtgew. g/m ²	2,6	2,7	2,6	3,3	2,9	2,7	4,0	2,9	3,1	2,9	3,2	3,0	2,2	4,2	2,3

Beispiel Gehalte in g/L	B 31	B 32	B 33
Zn	1,5	1,5	1,5
Ni	0,8	0,8	0,8
Mn	1,6	0,8	0,8
Na	1	1	1
K	-	-	-
NH ₄	1,1	1,1	1,1
PO ₄	17,4	17,4	17,4
NO ₃	1	1	1
SiF ₆	1,5	1,5	1,5
BF ₄	-	-	-
F frei	0,1	0,1	0,1
F gesamt	1,5	1,5	1,5
Ti oder Zr	-	Zr 0,020	Ti 0,020
FS-KCl	2,2	2,8	2,8
GS _{verdünn}	29,2	29,5	29,5
GSF	18,3	18,3	18,3
S-Wert	0,12	0,15	0,15
Kryolith auf Blech	nein	nein	nein
Schichtgew. g/m ²	3,0	2,4	2,5

Es wurde kein Aluminium, kein Kalzium, kein Magnesium und kein Eisen absichtlich zugegeben. Derartige Gehalte in der Phosphatierungslösung ergaben sich aufgrund Spurenverunreinigungen des Wassers, der Zusätze und der Blechoberflächen. Für gelöstes Aluminium in der Phosphatierungslösung ergab sich dabei je nach Probe ein Gehalt im Bereich von wenigen mg/L. Ein geringer Gehalt der Phosphatierungslösung an gelösten Eisen-II-Ionen ergab sich aufgrund der Zusammensetzung der Phosphatierungslösung, wobei sich jedoch ein signifikanter Eisengehalt erst bei einem höheren Durchsatz an Blechen in der Phosphatierungslösung hätte einstellen können. Außerdem wurde der Phosphatierungslösung jeweils Nitroguanidin als Beschleuniger mit einem Gehalt im Bereich von 0,6 bis 0,8 g/L zugesetzt. Fluoride bzw. Phosphate von Al, Fe, Zn und ggf. anderen Kationen finden sich im sogenannten "Schlamm". Diese Fällungsprodukte setzten sich jedoch praktisch nicht auf den Blechoberflächen ab. Die Angabe "Kryolith auf Blech" bezieht sich auf Niederschläge auf phosphatierten Blechen mit überwiegend würfelähnlichen Kristallen, deren Morphologie im Rasterelektronenmikroskop deutlich erkennbar war und deren Zusammensetzung durch qualitativen Nachweis der Na- oder/und K-Gehalte durch EDX gelang. Außerdem konnten ergänzend F-Gehalte mit der Mikrosonde nachgewiesen werden. Die Fällungsprodukte zeigten sich als beginnende Niederschläge auf Oberflächen der Aluminiumlegierung.

Eine ausreichende Qualität der Beschichtung blieb trotz deutlicher Variation der chemischen Zusammensetzung der Phosphatierungslösung in breiten Bereichen erhalten.

Die Phosphatschichten der erfindungsgemäßen Beispiele waren ausreichend feinkristallin und ausreichend geschlossen. Ihre Korrosionsbeständigkeit und Haftfestigkeit entsprach typischen Qualitätsstandards von ähnlichen Zinkphosphatschichten. Alle erfindungsgemäßen Bleche zeigten anders als die Bleche der Vergleichsbeispiele keinen Niederschlag von Kryolith oder

chemisch verwandten Phasen. Bei den Blechen der Vergleichsbeispiele ergab sich aufgrund dieser Niederschläge auf der Phosphatschicht bzw. zwischen den Zinkphosphatkristallen in der Phosphatschicht im Vergleich zu den erfindungsgemäß beschichteten Blechen eine unterschiedliche Oberflächenbeschaffenheit. Die Oberflächenbeschaffenheit der beschichteten Substrate der Vergleichsbeispiele kann durch das Lackieren zu Lackierfehlern wie unakzeptabel rauhen Lackoberflächen bzw. Bläschen in der Lackschicht und somit zwangsweise zu Nacharbeit z.B. durch Schleifen der lackierten Oberfläche führen. Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren war es nicht erforderlich, einen separaten Bereich im Behälter der Phosphatierungslösung für die Fällung zu nutzen bzw. sogar nicht nötig, einen getrennten, zusätzlichen Fällungsbehälter einzusetzen.

Ein Teil der derart vorbereiteten Bleche aus AA6016 wurden einem Freibewitterungstest nach VDA-Standard 621-414 unterzogen. Es wurden vorwiegend die Bleche ausgewählt, die chemisch an der Grenze zwischen Ausfällung und Nicht-Ausfällung des Kryoliths liegen. Diese Bleche wurden hierzu mit folgendem Lackaufbau für den Freibewitterungstest versehen: BASF-Cathoguard® 400 und dreischichtiger Lackaufbau wie bei DaimlerChrysler in Sindelfingen. Der gesamte vierschichtige Lackaufbau wies durchschnittlich eine Dicke von 110 µm auf. Tabelle 2 führt die Ergebnisse des Korrosionstests nach 6 bzw. 9 Monaten Freibewitterung in Frankfurt/Main an.

Tabelle 2: Ergebnisse des Freibewitterungstests nach VDA-Standard 621-414 an überlackierten Blechen aus AA6016 in Korrelation mit dem Na- und F_{frei}-Gehalt

Beispiele/Vergleichsbeispiele	Na-Gehalt	K-Gehalt	F _{frei} -Gehalt	Unterwanderung in mm nach VDA-Standard 621-414	
				nach 6 Monaten	nach 9 Monaten
B 1	0,1	0	0,1	0	0
B 2	1,0	0	0,1	0	0
B 3	1,8	0	0,1	0	0
VB 4	5,0	0	0,1	1,5	2,5
B 9	0,1	0	0,1	0	0
B 10	1,0	0	1,0	0	0
VB 11	3,0	0	3,0	2,0	3,0
VB 12	5,0	0	5,0	2,5	3,5
B 16	1,8	0	0,25	0	0
VB 17	3,0	0	0,25	2,5	3,0
VB 27	0,5	4,0	0,2	2,5	3,5
B 28	1,9	0	0,25	0	0
VB 29	3,5	0	0,25	1,5	2,5
VB 30	3,0	0	0,25	2,5	3,5

Die Abgrenzung der Beispiele von den Vergleichsbeispielen hat sich an der Zusammensetzung des Hauptanspruchs orientiert. Diese Zuordnung hat sich jedoch auch strikt mit der Ausfällung bzw. Nicht-Ausfällung des Kryoliths ergeben. Alle Bleche, bei denen keine Kryolith-Ausfällung aufwies, zeigten eine hervorragende Korrosionsbeständigkeit. Damit hat sich gezeigt, dass mit niedrigen und mit hohen Gehalten an Natrium bzw. der Summe von Natrium und Kalium oder/und an F_{frei} bis nahe an die Grenze der Kryolith-Ausfällung hervorragende Korrosionsschutzergebnisse erzielt werden, solange kein Kryolith ausgefällt wird. Sowie etwas Kryolith ausfällt, verschlechtert sich auch die Korrosionsbeständigkeit signifikant und wird mit steigender Kryolith-Ausfällung noch schlechter.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Behandlung oder Vorbehandlung von Teilen, Profilen, Bändern, Blechen oder/und Drähten mit metallischen Oberflächen, bei denen mindestens 5 % dieser Oberflächen aus Aluminium oder/und mindestens einer Aluminiumlegierung bestehen und gegebenenfalls die weiteren metallischen Oberflächen vorwiegend aus Eisenlegierungen, Zink oder/und Zinklegierungen bestehen können, mit einer Fluorid, Zink und Phosphat enthaltenden, sauren, wässrigen Lösung, dadurch gekennzeichnet, daß die gelösten Gehalte in der Phosphatierungslösung
- 5
- 10
- an Natrium praktisch Null oder im Konzentrationsbereich von 0,04 bis weniger als 2 g/L,
 - an Kalium praktisch Null oder im Konzentrationsbereich von 0,025 bis 2,5 g/L,
 - an Natrium und Kalium zusammen im Konzentrationsbereich von 0,025 bis 2,5 g/L als Natrium, wobei der Kalium-Gehalt auf Mol-Basis auf Natrium umgerechnet wird,
- 15
- an Zink im Konzentrationsbereich von 0,2 bis 4 g/L,
 - an Phosphat im Konzentrationsbereich von 4 bis 65 g/L berechnet als PO_4 ,
- 20
- an freiem Fluorid im Konzentrationsbereich von 0,03 bis 0,5 g/L,
 - an gesamtem Fluorid im Konzentrationsbereich von 0,1 bis 5 g/L und
 - gegebenenfalls an Nitrat von mindestens 0,2 g/L,
- 25
- wobei eine Zink-haltige Phosphatschicht auf den metallischen Oberflächen mit einem Schichtgewicht im Bereich von 0,5 bis 10 g/m² abgeschieden wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Gehalte in der Phosphatierungslösung an gelöstem Aluminium im Konzentrationsbereich von 0,002 bis 1 g/L liegen.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Gesamtgehalt an Siliciumkomplexfluorid und Borkomplexfluorid zusammen in der Phosphatierungslösung 0,01 bis 8 g/L beträgt - gegebenenfalls auf Mol-Basis umgerechnet als SiF_6 , wobei nicht beide Gruppen an Fluoridkomplexen gleichzeitig auftreten müssen,
- 5
4. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Gehalte an komplex gebundenem Fluorid in der Phosphatierungslösung 0,01 bis 8 g/L betragen, auf Mol-Basis berechnet als SiF_6 .
- 10
5. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die in der Phosphatierungslösung gelösten Gehalte
- an Natrium im Konzentrationsbereich von 0,050 bis 2 g/L,
- 15 an Kalium praktisch Null oder im Konzentrationsbereich von 0,030 bis 1,5 g/L,
- an Natrium und Kalium im Konzentrationsbereich von 0,025 bis 1,5 g/L als Natrium, wobei Kalium auf Mol-Basis auf Natrium umgerechnet wird,
- 20 an Siliciumkomplexfluorid im Konzentrationsbereich von 0,01 bis 4 g/L oder/und
- an Borkomplexfluorid im Konzentrationsbereich von 0,01 bis 4 g/L betragen, berechnet als SiF_6 bzw. BF_4 .
- 25
6. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die gelösten Gehalte in der Phosphatierungslösung
- an Natrium praktisch Null oder im Konzentrationsbereich von 0,060 bis 1,8 g/L,
- an Kalium im Konzentrationsbereich von 0,035 bis 1,4 g/L,
- 30 an Natrium und Kalium im Konzentrationsbereich von 0,05 bis 2 g/L als Natrium, wobei Kalium auf Mol-Basis auf Natrium umgerechnet wird,

an Siliciumkomplexfluorid im Konzentrationsbereich von 0,02 bis 1 g/L
oder/und

an Borkomplexfluorid im Konzentrationsbereich von 0,02 bis 3 g/L
5 betragen, berechnet als SiF_6 bzw. BF_4 .

7. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die gelösten Gehalte in der Phosphatierungslösung

an Nickel praktisch Null sind oder im Bereich von 0,001 bis 3 g/L liegen
10 oder/und

an Mangan praktisch Null sind oder im Bereich von 0,002 bis 5 g/L
liegen.

8. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die gelösten Gehalte in der Phosphatierungslösung

an gelösten Eisen²⁺-Ionen praktisch Null sind oder im Konzentrations-
15 bereich von 0,005 bis 3 g/L liegen oder/und

an komplexierten Eisen³⁺-Ionen praktisch Null sind oder im Konzentrationsbereich von 0,005 bis 1 g/L liegen.

20

9. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die gelösten Gehalte in der Phosphatierungslösung

an Silber praktisch Null sind oder im Konzentrationsbereich von 0,001
bis 0,080 g/L liegen oder/und

25 an Kupfer praktisch Null sind oder im Konzentrationsbereich
von 0,001 bis 0,050 g/L liegen.

10. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die gelösten Gehalte in der Phosphatierungslösung

an Titan praktisch Null sind oder im Konzentrationsbereich von 0,001
30 bis 0,200 g/L liegen oder/und

an Zirkonium praktisch Null sind oder im Konzentrationsbereich von 0,001 bis 0,200 g/L liegen.

11. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die gelösten Gehalte in der Phosphatierungslösung
5 an Ammonium praktisch Null sind oder im Konzentrationsbereich von 0,01 bis 50 g/L liegen oder/und
an Nitrat praktisch Null sind oder im Konzentrationsbereich von 0,01 bis 30 g/L liegen.

10

12. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die gelösten Gehalte in der Phosphatierungslösung
an Sulfat praktisch Null sind oder im Konzentrationsbereich von 0,005 bis 5 g/L liegen oder/und
15 an Chlorid praktisch Null sind oder im Konzentrationsbereich von 0,020 bis 0,5 g/L liegen.

13. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Phosphatierungslösung mindestens einen Beschleuniger enthält ausgewählt aus der Gruppe von Verbindungen bzw. Ionen auf
20 Basis von

- Stickstoff-haltigen Verbindungen im Konzentrationsbereich von 0,01 bis 8 g/L,
Chlorat im Konzentrationsbereich von 0,01 bis 6 g/L,
25 Hydroxylamin im Konzentrationsbereich von 0,01 bis 3 g/L und
Peroxid einschließlich wasserlöslichem organischen Peroxid im Konzentrationsbereich von 0,001 bis 0,200 g/L berechnet als H_2O_2 ,
mit Gehalten im angegebenen Konzentrationsbereich.

14. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an Magnesium in der Phosphatierungslösung nicht mehr als 1 g/L beträgt, vorzugsweise nicht mehr als 0,15 g/L.
- 5 15. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß auf den derart phosphatierten Oberflächen von Aluminium oder/und mindestens einer Aluminiumlegierung kein oder nahezu kein Fällungsprodukt auf Basis von Aluminiumfluorokomplexen von Ammonium, Alkali- oder/und Erdalkalimetall auf der metallischen Oberfläche, 10 unter der Phosphatschicht oder/und zwischen den Zinkphosphatkristallen in der Phosphatschicht abgeschieden wird.
16. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der pH-Wert im Bereich von 2 bis 4 gehalten wird. 15
17. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an freier Säure-KCl im Bereich von 0,3 bis 6 Punkten, der Gehalt an Gesamtsäure verdünnt im Bereich von 8 bis 70 Punkten oder/und der Gehalt an Gesamtsäure Fischer im Bereich von 4 20 bis 50 Punkten liegt.
18. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß Phosphatbeschichtung bei 20 bis 70 °C aufgebracht wird.
- 25 19. Verwendung der nach dem Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 18 beschichteten Substrate bei der Bandherstellung, für die Herstellung von Komponenten oder Karosserieteilen bzw. vormontierten Elementen in der Automobil- oder Luftfahrtindustrie, in der Bauindustrie, in der Möbelindustrie, für die Herstellung von Geräten und Anlagen, insbesondere Haushaltsgeräten, Meßgeräten, Kontrolleinrichtungen, 30 Prüfeinrichtungen, Konstruktionselementen, Verkleidungen sowie

von Kleinteilen; als Draht, Drahtwicklung, Drahtgeflecht, Blech, Verklei-
dung, Abschirmung, Karosserie oder Teil einer Karosserie, als Teil eines
Fahrzeugs, Anhängers, Wohnmobils oder Flugkörpers, als elektronische
oder mikroelektronische Komponente, als Abdeckung, Gehäuse, Lampe,
5 Leuchte, Ampelelement, Möbelstück oder Möbelement, Element eines
Haushaltsgeräts, Gestell, Profil, Formteil komplizierter Geometrie, Leit-
planken-, Heizkörper- oder Zaunelement, Stoßstange, Teil aus oder mit
mindestens einem Rohr oder/und einem Profil, Fenster-, Tür- oder Fahr-
radrahmen oder als Kleinteil wie z.B. eine Schraube, Mutter, Flansch,
10 Feder oder ein Brillengestell.